

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 juin 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2005/056479 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01G 1/02,  
1/12, 11/02, 23/00, 23/047, 51/00, 53/11

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003129

(22) Date de dépôt international :  
6 décembre 2004 (06.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0314259 4 décembre 2003 (04.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794  
Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BASTIDE,  
Stéphane, Pierre, Lange [FR/FR]; 63, rue Oberkampff,

F-75011 Paris (FR). LEVY-CLEMENT, Claude  
[FR/FR]; 28, rue Marc Sangnier, F-92220 Bagneux  
(FR). DUPHIL, Dominique [FR/FR]; 13, rue du Versoir,  
F-91430 Igny (FR). BORRA, Jean-Pascal [FR/FR]; La  
Croix St. Lubin, Bât C9, 2, rue Fabre d'Eglantine, F-78460  
Chevreuse (FR).

(74) Mandataires : PEAUCELLE, Chantal etc.; Cabinet Ar-  
mengaud Ainé, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

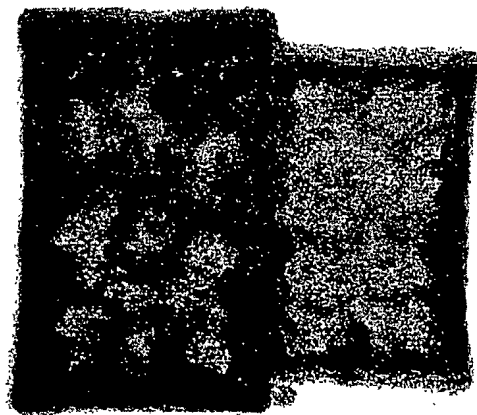
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SYNTHESIS OF NANOPARTICLES WITH A CLOSED STRUCTURE OF METAL CHALCOGENS HAVING A  
LAMELLAR CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE AND USES THEREOF

(54) Titre : SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES A STRUCTURE FERMÉE DE CHALCOGENURES DE METAUX DE  
STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE LAMELLAIRE ET LEURS APPLICATIONS



(57) Abstract: The invention relates to a spray pyrolysis method  
characterized in that it is used in the synthesis of nanoparticles with  
a closed structure of metal chalcogens having a lamellar crystallo-  
graphic structure of general formula  $M_aX_b$ , wherein M represents a  
metal and X represents a chalcogen, a and b represent the respec-  
tive proportions of metal and chalcogen, and in that it comprises  
pyrolysis of a liquid aerosol obtained from a solution of at least one  
metal precursor (M) and a chalcogen (X), or at least one precur-  
sor of said metal (M) and at least one precursor of said chalcogen  
(X) dissolved in a solvent, said solution being atomized into fine  
droplets in a suspension in a vector gas

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de pyrolyse  
de spray, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la synthèse de  
nanoparticules à structure fermée de chalcogénures de métaux  
de structure cristallographique lamellaire, de 5 formule générale  
 $M_aX_b$ , dans laquelle M représente un métal et X un chalcogène,  
a et b représentant les proportions respectives de métal et de  
chalcogène, et qu'il comprend une pyrolyse d'un aérosol liquide

obtenu à partir d'une solution d'au moins un précurseur d'un métal (M) et d'un 10 chalcogène (X), ou d'au moins un précurseur  
dudit métal (M) et d'au moins un précurseur dudit chalcogène (X), dissous dans un solvant, ladite solution étant pulvérisée en fines  
gouttelettes en suspension dans un gaz vecteur.

WO 2005/056479 A3



SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

18 août 2005

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003129

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C01G1/02 C01G1/12 C01G11/02 C01G23/00 C01G23/047 C01G51/00 C01G53/11		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 427 763 A (LAWTON STANLEY A ET AL) 27 June 1995 (1995-06-27) column 3, line 30 - line 41 column 4, line 10 - column 5, line 45; claim 1	1-3, 8, 11, 12
A	US 5 958 361 A (TREADWELL DAVID R ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 2, line 14 - line 50	1-3
X	WO 01/32799 A (NANOGRAM CORP) 10 May 2001 (2001-05-10) page 6, line 16 - page 8, line 9 page 9, line 3 - page 14, line 21 page 41, line 20 - page 42, line 20 ----- -/--	1-3, 5, 8, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 June 2005		Date of mailing of the international search report 16/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR2004/003129

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 285 339 A (CORNING GLASS WORKS) 5 October 1988 (1988-10-05) claims 1-14,21; examples 8-10 -----	1-3,5,8
X	EP 0 000 398 A (KAJAANI OY) 24 January 1979 (1979-01-24) page 5, line 17 - page 7, line 15; claim 1 -----	1-5,8
A	C. THOMAZEAU, C. GEANTET, M. LACROIX, V. HARLÉ, S. BENAZETH, C. MARHIC, M. DANOT: "Two Cation Disulfide Layers in the WxMo(1-x)S <sub>2</sub> Lamellar Solid Solution" J. SOLID STATE CHEM., vol. 160, 2001, pages 147-155, XP002293665 the whole document -----	9,10,14
A	P. AFANASIEV, C. GEANTET, C. THOMAZEAU, B. JOUGET: "Molybdenum polysulfide hollow microtubules grown at room temperature from solution" CHEM. COMMUN., vol. 12, 2000, pages 1001-1002, XP002293666 the whole document -----	9,10,14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003129

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5427763	A	27-06-1995	NONE	
US 5958361	A	28-09-1999	US 5614596 A US 5418298 A AU 6446294 A WO 9421712 A1	25-03-1997 23-05-1995 11-10-1994 29-09-1994
WO 0132799	A	10-05-2001	WO 0132799 A1 US 2003203205 A1	10-05-2001 30-10-2003
EP 0285339	A	05-10-1988	EP 0285339 A1 JP 63310706 A	05-10-1988 19-12-1988
EP 0000398	A	24-01-1979	BR 7804680 A DD 137217 A5 EP 0000398 A1 FI 782187 A JP 54020997 A NO 782368 A	13-03-1979 22-08-1979 24-01-1979 19-01-1979 16-02-1979 19-01-1979

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003129

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01G1/02 C01G1/12 C01G11/02 C01G23/00 C01G23/047  
C01G51/00 C01G53/11

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 427 763 A (LAWTON STANLEY A ET AL) 27 juin 1995 (1995-06-27) colonne 3, ligne 30 - ligne 41 colonne 4, ligne 10 - colonne 5, ligne 45; revendication 1	1-3,8, 11,12
A	US 5 958 361 A (TREADWELL DAVID R ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) colonne 2, ligne 14 - ligne 50	1-3
X	WO 01/32799 A (NANOGRAM CORP) 10 mai 2001 (2001-05-10) page 6, ligne 16 - page 8, ligne 9 page 9, ligne 3 - page 14, ligne 21 page 41, ligne 20 - page 42, ligne 20	1-3,5,8, 11
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document délimitant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003129

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 285 339 A (CORNING GLASS WORKS) 5 octobre 1988 (1988-10-05) revendications 1-14,21; exemples 8-10 -----	1-3,5,8
X	EP 0 000 398 A (KAJAANI OY) 24 janvier 1979 (1979-01-24) page 5, ligne 17 - page 7, ligne 15; revendication 1 -----	1-5,8
A	C. THOMAZEAU, C. GEANTET, M. LACROIX, V. HARLÉ, S. BENAZETH, C. MARHIC, M. DANOT: "Two Cation Disulfide Layers in the WxMo(1-x)S <sub>2</sub> Lamellar Solid Solution" J. SOLID STATE CHEM., vol. 160, 2001, pages 147-155, XP002293665 le document en entier -----	9,10,14
A	P. AFANASIEV, C. GEANTET, C. THOMAZEAU, B. JOUGET: "Molybdenum polysulfide hollow microtubules grown at room temperature from solution" CHEM. COMMUN., vol. 12, 2000, pages 1001-1002, XP002293666 le document en entier -----	9,10,14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003129

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5427763	A	27-06-1995	AUCUN	
US 5958361	A	28-09-1999	US 5614596 A US 5418298 A AU 6446294 A WO 9421712 A1	25-03-1997 23-05-1995 11-10-1994 29-09-1994
WO 0132799	A	10-05-2001	WO 0132799 A1 US 2003203205 A1	10-05-2001 30-10-2003
EP 0285339	A	05-10-1988	EP 0285339 A1 JP 63310706 A	05-10-1988 19-12-1988
EP 0000398	A	24-01-1979	BR 7804680 A DD 137217 A5 EP 0000398 A1 FI 782187 A JP 54020997 A NO 782368 A	13-03-1979 22-08-1979 24-01-1979 19-01-1979 16-02-1979 19-01-1979